

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2003年 5月21日

出 願 番 号
Application Number:

特願2003-143077

[ST.10/C]:

[JP2003-143077]

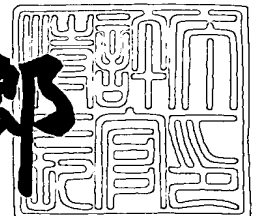
出 願 人
Applicant(s):

日産自動車株式会社

2003年 7月 2日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3052287

【書類名】 特許願

【整理番号】 NM02-03509

【提出日】 平成15年 5月21日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B60R 16/08
C08L 67/00

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社
社内

 【氏名】 山田 光男

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社
社内

 【氏名】 熊谷 宏

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社
社内

 【氏名】 諸星 勝己

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社
社内

 【氏名】 藤沼 勇一

【特許出願人】

 【識別番号】 000003997

 【氏名又は名称】 日産自動車株式会社

 【代表者】 カルロス ゴーン

【代理人】

 【識別番号】 100102141

 【弁理士】

【氏名又は名称】 的場 基憲

【電話番号】 03-5840-7091

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-206720

【出願日】 平成14年 7月16日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 061067

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9810101

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 樹脂製チューブ及び燃料系配管用チューブ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 P B T（ポリブチレンテレフタレート）、P B N（ポリブチレンナフタレート）、P E T（ポリエチレンテレフタレート）及びP E N（ポリエチレンナフタレート）からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の樹脂を含む管状樹脂層 A と、P B T 共重合体及び／又は P B N 共重合体からなる樹脂を含む管状樹脂層 B をそれぞれ 1 層以上備えた多層構造を有し、最内層を形成する樹脂層が導電性を備えていることを特徴とする樹脂製チューブ。

【請求項 2】 最内層を形成する導電性樹脂層の体積固有抵抗が $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の樹脂製チューブ。

【請求項 3】 最内層を形成する導電性樹脂層の厚さが全層の合計厚さの 3 ～ 30 % であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の樹脂製チューブ。

【請求項 4】 管状樹脂層 A の合計厚さが全層の合計厚さの 3 ～ 70 % であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の樹脂製チューブ。

【請求項 5】 管状樹脂層 B の少なくとも 1 層が、さらに P B T 及び／又は P B N を含んでいることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の樹脂製チューブ。

【請求項 6】 管状樹脂層 B の少なくとも 1 層が、P B T 及び／又は P B N をハードセグメントとし、ポリテトラメチレングリコール及び／又はポリカプロラクトンをソフトセグメントとしてなるブロック型共重合体を含んでいることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の樹脂製チューブ。

【請求項 7】 管状樹脂層 B の少なくとも 1 層が、酸成分としてテレフタル酸、テレフタル酸のエステル形成性誘導体、ナフタレンジカルボン酸及びナフタレンジカルボン酸のエステル形成性誘導体からなる群から選ばれる少なくとも 1 種と、水素添加ダイマー酸及び／又はそのエステル形成性誘導体とを含み、グリコール成分として 1, 4 ブタンジオールを含む共重合ポリエステルを構成成分としてなるランダム型 P B T 共重合体及び／又はランダム型 P B N 共重合体を含んでいることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の樹脂製チューブ。

【請求項 8】 P B T 共重合体が酸成分としてテレフタル酸、テレフタル酸のエステル形成性誘導体、ナフタレンジカルボン酸及びナフタレンジカルボン酸のエステル形成性誘導体からなる群から選ばれる少なくとも 1 種と、水素添加ダイマー酸及び／又はそのエステル形成性誘導体とを含み、グリコール成分として 1, 4 ブタンジオールを含む共重合ポリエステルにポリテトラメチレングリコールを共重合した共重合ポリエステルであることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の樹脂製チューブ。

【請求項 9】 少なくとも最内層を形成する導電性樹脂層が、酸成分としてテレフタル酸、テレフタル酸のエステル形成性誘導体、ナフタレンジカルボン酸及びナフタレンジカルボン酸のエステル形成性誘導体からなる群から選ばれる少なくとも 1 種と、水素添加ダイマー酸及び／又はそのエステル形成性誘導体とを含み、グリコール成分として 1, 4 ブタンジオールを含む共重合ポリエステルを構成成分とする樹脂からなることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の樹脂製チューブ。

【請求項 1 0】 最内層を形成する導電性樹脂が P B T にマレイン酸変性した E P R (エチレンプロピレンゴム) を分散した樹脂であって、その体積固有抵抗が $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の樹脂製チューブ。

【請求項 1 1】 上記 E P R の粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 0 記載の樹脂製チューブ。

【請求項 1 2】 請求項 1 ～ 1 1 のいずれか 1 項に記載の樹脂製チューブからなることを特徴とする車両の燃料系配管用チューブ。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、例えば自動車の燃料配管用のチューブとして好適に使用される樹脂製チューブに係わり、さらに詳細には、チューブ内層に導電性ポリエステル樹脂を具備し、導電性、軽量性、防錆性に優れ、さらに高温雰囲気中での優れた耐層間剥離性及び高い燃料バリアー性（燃料不透過性）を有すると共に、再利用も容

易な樹脂製チューブに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来から、フィードチューブ、リターンチューブ、エバポホース及びフィルターホース等の自動車の燃料系配管には、金属製、ゴム製、樹脂製又はこれらのうちの2種ないし3種を混成した複合構造のものが使用されている。特に最近では、これまで主流であった金属製のものに代わって、錆の発生が無いことや、軽量化が可能であること、さらにコスト的に有利であることなどから、樹脂製のものに切り換りつつある。

【0003】

また、燃料の搬送の際には、摩擦により静電気が発生するが、この静電気を除去するために導電性を付与した樹脂チューブが用いられている。樹脂に導電性を付与する手段としては、例えばカーボンブラックを始めとする炭素質材料を樹脂に添加する方法が最も一般的であり（例えば、特開平7-286103号、特公平8-13902号公報参照）、ポリエステル樹脂においてもカーボンブラックを混合することによって、導電性ポリエステル樹脂が得られることが知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、一般に樹脂製のものは、金属製のものに比べて、耐燃料透過性に劣るという欠点があり、今後益々厳しくなると予想される燃料蒸散規制に対しては、いっそう透過を抑えることが強く要求されている。

【0005】

樹脂製の配管の耐燃料透過性を向上させることを目的とした開発については種々報告されてはいるものの、含アルコール燃料に対しても透過性が低くかつ材料及び製造の面で現実性のある安価な樹脂チューブに関する報告については見当たらないのが実情である。

例えば、特開平5-164273号公報等には、内層（バリア層）にフッ素樹脂（エチレン・テトラフルオロエチレン共重合体）を用い、中間層に接着層を設

置し、外層にポリアミド12を用いた構成が提案されている。しかし、この場合、フッ素系樹脂自体が高価であること、さらにフッ素系樹脂と外層たるポリアミド12とを接着するために用いる接着層が高価であるという問題がある。これに対しては、材料コストを抑制するべく、フッ素樹脂を含む層の薄肉化が考えられるが、耐圧性を確保するためには薄肉化には限界があるため、十分な薄肉化は困難となりコスト削減は達成され得ない。

【0006】

また、更に強い接着性を得るため、内層たるフッ素樹脂を押出し成形して、その表面にナトリウム-アンモニア錯体を含む化学処理液を適用して、活性基を導入する表面処理などをする場合には、製造工程が極めて複雑になるばかりでなく、コストをさらに上昇させてしまう結果となる。

【0007】

一方、特開平11-156970号公報及び特開平10-230556号公報には、バリア層にポリフェニレンサルファイド(PPS)を適用した構造が提案されている。しかし、この場合においても、接着層を設ける必要があること、PPS層及び接着層が高価であることが問題であり、上述のフッ素系樹脂と同様に現実的なコストレベルとなる組合せとはなり難い。

【0008】

これらの問題は、いずれの場合においてもバリア層と保護層(外層)を異種の材料にしたことが原因である。すなわち、異種材料を組合せた場合においては、そのままでは強い接着性が得られないため接着層が必要となり、接着層を含めた少なくとも3層構造が必要となり、また、接着層自体が高価であることから配管(積層チューブ)が必然的に高価になるという欠点を持つことになる。

【0009】

一方、特開平10-30764号公報及び特開2000-55248号公報には、接着層を設けることなく、プラズマ等の表面処理によってバリア層(内層)と保護層(外層)を接着させる方法が提案されている。しかし、製造工程が煩雑になり、上記問題の根本的な解決策とはなり難い。また、このような異種材料による組合せでは、工程内で端材を再利用することが極めて困難であり、この点も

大きな問題となっている。

【0010】

本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、帯電防止のために導電性を備えると共に、通常のガソリンのみならず、含アルコール燃料に対しても高い耐燃料透過性を有し、バリア層（透過遮断層）と支持層（透過遮断層を支持する層）との接着性が十分に高く、しかも端材等の再利用が容易で安価な材料からなる樹脂製チューブを提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、所定のポリエステルを用いた積層構造とすることにより、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】

すなわち、本発明に係わる樹脂製チューブは、PBT、PBN、PET及びPENからなる群から選ばれた少なくとも1種の樹脂を含む管状樹脂層Aと、PBT共重合体及び／又はPBN共重合体からなる樹脂を含む管状樹脂層Bをそれぞれ1層以上有する多層構造を備え、当該多層構造における最内層側に位置する樹脂層が、例えば、体積固有抵抗値で $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下程度の導電性を備えている構成とし、樹脂製チューブにおけるこのような構成を前述した課題を解決するための手段としたことを特徴としている。

【0013】

また、本発明に係わる車両の燃料系配管用チューブは、本発明に係わる上記樹脂製チューブからなることを特徴としている。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の樹脂製チューブについて、詳細に説明する。なお、本明細書において「%」は、特記しない限り質量百分率を示す。

【0015】

上述の如く、本発明に係わる樹脂製チューブは、多層構造を有し、PBT（ポリブチレンテレフタレート）、PBN（ポリブチレンナフタレート）、PET（ポリエチレンテレフタレート）又はPEN（ポリエチレンナフタレート）、あるいはこれらの任意の組合せに係る樹脂を含む管状樹脂層Aを少なくとも1層、さらにPBT共重合体又はPBN共重合体、あるいはこれらの組合せに係る樹脂を含む管状樹脂層Bを少なくとも1層備えると共に、多層構造をなす樹脂層のうちの最内層樹脂層が導電性を備えたものとなっている。なお、上記管状樹脂層Aは、上記のようにPBT、PBN、PET及びPENからなる群から選ばれた少なくとも1種の樹脂を含むものであるが、樹脂層A中における前記樹脂の含有量としては、含アルコール燃料に対する耐燃料透過性など、所期の性能を確保するために少なくとも30%以上、より好適には50%以上とすることが望ましい。同様に、管状樹脂層B中におけるPBT共重合体及び／又はPBN共重合体からなる樹脂の含有量についても、少なくとも30%以上、より好適には50%以上とすることが望ましい。

また、本発明に係わる樹脂チューブにおいては、上記樹脂層AおよびB以外の樹脂層を付加する（例えば、耐燃料透過性に比較的影響の少ない最外層や中間層として）ことも可能であるが、樹脂層AあるいはBとの十分な接着性を有し、樹脂層Bと同等以上の耐燃料透過性を備えたものであることが望ましい。

【0016】

上記PBT、PBN、PET又はPEN、あるいはこれらの任意の組合せに係る樹脂を含む管状樹脂層Aは、後述する管状樹脂層Bに比較して含アルコール燃料の透過性が低く、透過遮断層としての機能を有する（以下、この層を「透過遮断層」と称す）。また、上記PBT共重合体又はPBN共重合体、あるいはこれらの組合せに係る樹脂を含む管状樹脂層Bは、比較的軟らかく、チューブ全体の柔軟性を確保すると共に、透過遮断層（管状樹脂層A）を支持する機能を有する（以下、この層を「支持層」と称す）。

【0017】

具体的には、図1に示すように、燃料等の流通し得る中空部分を中央に有する透過遮断層2aの外周に支持層3aを被覆して成る樹脂製チューブ1Aが例示で

きる。また、図 2 に示すように、上記樹脂製チューブ 1 A と同様の構成を有するチューブの内周に支持層 3 b を被覆して樹脂製チューブ 1 B とすることもできる。さらに、図 3 に示すように、上記樹脂製チューブ 1 A と同様の構成を有するチューブの内周に透過遮断層 2 d とは異なる成分の透過遮断層 2 c を被覆して樹脂製チューブ 1 C とすることもできる。ここで、各樹脂製チューブ 1 A, 1 B, 1 C における最内層である透過遮断層 2 a, 支持層 3 b, 透過遮断層 2 c には、導電性が付与されている。

【 0 0 1 8 】

そして、このような多層構造チューブにおける最内層側樹脂層に導電性を付与することにより、燃料などの液体がチューブ内を通過する際に、内壁との摩擦によって発生する静電気を効果的に除去することができる。

このような樹脂に導電性を付与するための導電性添加物としては、例えば炭素質材料、とりわけカーボンプラックが好適に用いられる。本発明に係わる樹脂製チューブに使用できるカーボンプラックとしては、ストラクチャーが高度に発達し、粒子表面に不純物が少なく、比表面積が大きい特長があるケッチェンプラックがより好適であるが、これのみに限定されるわけではない。導電性の尺度となる樹脂の体積固有抵抗値としては、樹脂製造ロットに対する抵抗値の安定性、チューブに成形した場合の伝導性から、 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが望ましい。

【 0 0 1 9 】

なお、樹脂製チューブは、図 1 ～ 3 に示すような 2 層又は 3 層構造に限定されず、更に複数の透過遮断層や支持層を積層して成るものであってもよいことは言うまでもない。

【 0 0 2 0 】

ここで、上記透過遮断層（管状樹脂層 A）の成分として PBT、PBN、PET 又は PEN、及びこれらの任意の混合物を含むことにより、通常のカソリン燃料の他、エタノールやメタノールなどのアルコールを含有混合燃料を管内に流通させても、優れた耐透過性を有する樹脂製チューブとなる。また、透過遮断層が燃料に接する場合、支持層が燃料に接する場合のいずれにおいても、ポリエステ

ルを基本骨格とすることから、燃料中にアミン系の清浄剤が添加されていても、このような添加剤による劣化は極めて小さく、更にサワーガソリン（劣化ガソリン）に対しても極めて優れた耐性を有する。

【0021】

さらに、上記透過遮断層及び支持層のいずれにおいても、金属等とのシール性が著しく向上するので、従来から用いられているフッ素系樹脂と同様に、チューブに継手や金具の部品を挿入しても滑りにくい最内層とすることができる。なお、燃料等の耐透過性については、上記4つの樹脂中ではPBN及びPETが若干優れるため、コストに問題がないときはPBN及び／又はPETを用いることがより好ましい。

【0022】

上記透過遮断層には、ポリ1,4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート（PCT）、液晶ポリエステルなどのヘキサン環、ナフタレン環を持つホモポリエステル樹脂及び／又はc o - P（ET/CT）のようなヘキサン環を有する共重合ポリエステルを混合することができ、この場合には耐透過性をさらに向上させることができる。

【0023】

また、上記透過遮断層材料との非相溶性が逸脱しない限り、ポリアミド6やポリアミド66などのポリアミド樹脂類や、ビスフェノールAポリカーボネートなどのポリカーボネート樹脂類との混合も可能であり、この場合は、さらに安価な材料構成とすることができる。なお、上記透過遮断層材料と非相溶性であるポリプロピレンやポリスチレンなどであっても、エポキシ基導入、マレイン酸変性等の処方が施してあれば、上記のポリアミド樹脂類などと同様に、混合も可能であり、この場合もより安価な材料構成とすることができる。

【0024】

また、上記支持層（管状樹脂層B）の主成分がPBT共重合体及び／又はPBN共重合体であることにより、上述の透過遮断層との積層部に高い混和性が発現され、また共押出しのみでも十分な接着性を有し、高温雰囲気下でも優れた耐層間剥離性が確保される。

【0025】

そして、上記透過遮断層と支持層の間に接着層を必要としないため、極めて安価に樹脂製チューブを得ることができる。

また、支持層としては、PBT共重合体及び／又はPBN共重合体とともにPBT及び／又はPBNを混合することができ、このときは上述の耐層間剥離性がより向上するので有効である。

【0026】

また、かかるPBT共重合体やPBN共重合体は、優れた柔軟性を有し、上記透過遮断層を保護（損傷の防止など）する支持層として有効に機能し得る。そして、柔軟性を有することによって、例えば本樹脂製チューブを燃料チューブとして車両等へ取付けるときなどには、屈曲させて容易に配置することができる。なお、上記PBT共重合体やPBN共重合体は、基本骨格にそれぞれPBTやPBNを有することから、支持層として要求される柔軟性と共に、燃料に対する耐性をも有している。なお、PBTやPBNは、低いガラス転移点（それぞれ約20℃及び50℃）を有するため、PBT共重合体やPBN共重合体も低いガラス転移点を得ることが容易であり、車両等で要求される-40℃の低温時においても優れた柔軟性を有し得る。また、上記支持層の柔軟性は、常温での曲げ弾性率で1.5GPa以下であることが望ましく、特に外径φ8mm、肉厚1mm程度の樹脂製チューブでは1.0GPa以下であることが望ましい。

【0027】

また、上記PBT共重合体やPBN共重合体は、ブロック型（ブロック型PBT共重合体、PBN共重合体）及びランダム型（ランダム型PBT共重合体、PBN共重合体）のどちらで構成されていてもよい。

【0028】

上記PBT共重合体やPBN共重合体がブロック型であるときは、市場での入手性及び低温時の柔軟性などの面から、ハードセグメントをPBTやPBN、ソフトセグメントをポリテトラメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール等のポリエーテル、エチレンアジペート、ブチレンアジペート等のアジピン酸エステル、ポリカプロラクトン、ポリバレロラクトン及び脂肪族ポリカーボネー

ト等のポリエステルなどとすることができる。

代表的には、低温から高温までの物性の安定性、加工性及びしなやかさの面から、PBTやPBNをハードセグメントとし、ポリエーテルをソフトセグメントとして成るポリエステル・エーテル共重合体エラストマーを用いることが好ましい。また、上記ポリエーテルはポリテトラメチレングリコールであることがより好ましい。

また、同様の理由から、PBTやPBNをハードセグメントとし、ポリエステルのソフトセグメントとして成るポリエステル・エステル共重合体エラストマーを用いることが好ましい。また、上記ポリエステルはポリカプロラクトンであることがより好ましい。この場合、特に優れた耐熱性を得ることができる。

【 0 0 2 9 】

一方、上記PBT共重合体やPBN共重合体がランダム型であるときは、ブロック型に比べて、重合工程の1つを省略することができ、より安価な材料構成とすることができる。

代表的には、酸成分としてテレフタル酸又はテレフタル酸のエステル形成性誘導体、ナフタレンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸のエステル形成性誘導体から選択される少なくとも1種と、水素添加ダイマー酸及び／又はそのエステル形成性誘導体を含み、グリコール成分として1, 4-ブタンジオールを含む共重合ポリエステルを構成成分としてなるPBT共重合体及び／又はPBN共重合体であることが上記ブロック型と同等の柔軟性が得られることから好ましい。なお、1, 4-ブタンジオールは、分子量を向上させる面から70モル%以上使用することが望ましい。

【 0 0 3 0 】

また、上記テレフタル酸のエステル形成性誘導体としてはテレフタル酸ジメチル等を例示できる。また、上記ナフタレンジカルボン酸のエステル形成性誘導体としてはジメチルナフタレート等を例示できる。さらに上記水素添加ダイマー酸は、不飽和脂肪酸を粘度触媒を用いて低重合体から分離及び水素添加し、トリマー酸やモノマー酸等の副生成物を除去した後得られる。このとき水素添加ダイマー酸の純度は99%以上であることが望ましい。

具体的には、ユニケマ社製のPRIPOL1008（炭素数36で、芳香族タイプ／脂環族タイプ／直鎖脂肪族タイプ＝9／54／37（モル％）のダイマー酸）、PRIPOL1009（炭素数36で、芳香族タイプ／脂環族タイプ／直鎖脂肪族タイプ＝13／64／23（モル％）のダイマー酸）、及びエステル形成性誘導体としてユニケマ社製のPRIPLAST3008（PRIPOL1008のジメチルエステル）などを好適例として挙げられる。また、ヘンケル社製のEPOL1010なども挙げられる。

なお、これら水素ダイマー酸又はそのエステル形成性誘導体は、それぞれ単独で使用することもできるが、併用することもできる。

【0031】

上記水素添加ダイマー酸の共重合組成は、上記カルボン酸成分に、低温でのしなやかさの面から3モル％以上、加工性の面から30モル％以下の割合で含まれていることが好ましい。この範囲外であるとチューブ成形後に十分なしなやかさが得られないことや、十分な“腰”が得られないことがある。なお、上記水素添加ダイマー酸のより好ましい割合は8～20モル％、更に8～15モル％が特に好ましい。

【0032】

また、前記ダイマー酸を含む共重合体に対して、ポリテトラメチレングリコール（PTMG）をさらに共重合させたものを使用することができる。この場合、低温時の柔軟性に優れた共重合ポリエステルを得ることができる。

【0033】

さらに、本発明に係わる樹脂製チューブにおいては、前記ダイマー酸を含む共重合体を最内層に使用することが最も望ましい。ダイマー酸共重合体は、PTMGを含む共重合体などのポリエステル・エーテル共重合体とは異なり、エーテル基を有しない共重合ポリエステルであって、劣化ガソリンに含まれる過酸化ラジカルの攻撃に対する耐性を有する。特に最内層は、このラジカルアタックに曝されやすく、また、導電フィラーたるカーボンプラックの共役電子にラジカルが吸引されることから、カーボンプラックを含有する最内層樹脂は、特に劣化ガソリンから攻撃を受け易い。このため、導電性を有する最内層には、このようなダイ

マー酸を含む共重合ポリエステルとすることが有効である。

【0034】

なお、ジカルボン酸成分の他の例としては、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェノキシエタンジカルボン酸、セバシン酸及びアジピン酸等の芳香族若しくは脂肪族等が挙げられ、これらは適宜併用することもできる。

【0035】

また、本発明に係わる樹脂製チューブにおいては、上記ダイマー酸を含む共重合体を最内層に使用するものの他のバリエーションとして、PBTにエチレンプロピレンゴム（EPR）粒子を分散したものが挙げられる。PBTにEPRを分散した樹脂は、低温時、特に-40℃以下での耐衝撃性能が非常に高く、しかもエーテル基を持たない樹脂であることから、前述のとおり、劣化ガソリンに対しても優れた耐性を有する。この為、導電性を有する最内層として極めて有効な構成となり得る。

【0036】

なお、前記EPR粒子の粒径は1μm以下であることが望ましく、更に望ましくは0.1μm以下の粒径であることがよい。この場合、5～10%のEPR添加でも十分な耐衝撃性を得ることができ、特に望ましい。

【0037】

上述のように、上記PBT共重合体やPBN共重合体がブロック型、ランダム型のいずれであっても、透過遮断層材料と支持層材料との熔融温度が近い為、同一クロスヘッドを用いて樹脂製チューブを押出し成形することが容易である。また、透過遮断層と支持層との間に混和性を有するため、層間に高い接着性を得ることができる。

【0038】

なお、上述した透過遮断層、支持層の構成材料は、特別なものである必要はなく市場で容易に入手できるものを使用することができる。また、適宜要求に応じて、耐熱性や耐加水分解性を付与したり、フィラーなどを混入して内層の他の任意の層に導電性を付与したり、無機材料等を混入して強化することなどができる。

【0039】

また、各層の層厚比率については、最内層を形成する導電性樹脂層の厚さを全層厚（樹脂製チューブの厚さ）に対して3～30%、さらに好適には5～30%の範囲とすることが望ましい。ケッチェンブラックなどの導電フィラーを含有する樹脂は、特に低温域での靱性に乏しく、このため可能な限り薄くすることが望ましい。しかしながら、一般的なチューブにおける全層厚が1～2mm程度であることを勘案すると、3%未満にすることは偏厚を抑制することが極めて困難であり、成形の安定性を考慮すれば少なくとも3%以上、さらに好適には5%以上とすることが好ましい。逆に30%を超えると、上記のように靱性を確保することが困難となることから、導電性を有するチューブ最内層は、全層厚の3～30%の厚さであることが望ましい。

【0040】

一方、透過遮断層（管状樹脂層A）を構成する樹脂（PBT、PBN、PET及びPENからなる群から選ばれた少なくとも1種を含む樹脂）についても、同様に、支持層（管状樹脂層B）を構成する樹脂（PBT共重合体及び／又はPBN共重合体を含む樹脂）に比べて靱性が乏しいため、厚くすることによって低温時におけるチューブのしなやかさが損なわれる。したがって、低温時の耐衝撃性及びしなやかさを確保するには、透過遮断層の厚さを全層厚の70%以内とすることが望ましい。一方、透過遮断層としての燃料不透過性を確保するには少なくとも3%以上、より好適には5%以上とすることが望ましい。

例えば、肉厚1mmの中空チューブであって、図2に示したような3層構成の樹脂製チューブにおいては、内層側から0.1mm、0.3mm、0.6mmのような層構成が望ましい構造のひとつである。なお、樹脂製チューブの外径は、流通させる流体の種類により異なるが、代表的には5～35mm程度であり、その肉厚は、前述のように1mm～2mmのものが最も一般的である。

【0041】

さらに、本発明に係わる樹脂製チューブは、上記のような樹脂からなる透過遮断層及び支持層の積層構造を備え、高い混和性を有する樹脂材料を組合せて構成

したものであるから、チューブ成形時に接着剤を必要としないばかりでなく、極めて容易に再利用することができる。例えば、製造工程中に出る端材や不要となった燃料チューブは、各層を分離することなく粉碎及び再溶融することにより、所望の樹脂部品に再生利用することが可能である。

【 0 0 4 2 】

【実施例】

以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【 0 0 4 3 】

〔性能評価方法〕

表 1 及び表 2 に示す実施例 1 ～ 2 6 と比較例 1 及び 2 との層構成にて、積層チューブ（比較例 2 のみ単層）形状への成形を行い樹脂製チューブを得た。そして、成形された各チューブからそれぞれ 1 インチ幅の試験片を採取し、J I S - K 6 2 5 6 の 1 8 0 ° 剥離試験を行った。

また、チューブと同一構成の材料を平板状に押し出し、その押し出し物を用いて耐透過性能試験を行った。ここで、耐透過性能については、 $\phi 70\text{ mm}$ の円盤状に打ち抜いた試料を、ガソリン及び含アルコール燃料の 6 0 ° C 雰囲気下での規定時間後の透過量を測定した。

さらに、成形後の各樹脂製チューブについて、J A S O M 3 1 7 8 . 9 項記載の方法により、- 4 0 ° C 雰囲気下において、質量：0 . 4 5 k g 、先端 R : 1 6 m m の圧子を高さ 3 0 5 m m より落下させ、低温衝撃試験を実施した。これらの結果を表 3 に示す。

なお、ガソリンは市販のレギュラーガソリンを用い、含アルコール燃料としては、このレギュラーガソリン 9 0 体積部とエタノール 1 0 体積部を混合したものをを用いた。また、表 3 中の◎、○、△及び×は、剥離強度及び耐透過性能については、比較例 1 の結果を△としたときの相対評価であり、◎はこれよりも著しく優れていたもの、○はやや優れていたもの、△は同等のもの、×は劣るものを示す。但し、低温衝撃性については、比較例 1 の結果を○としたときの相対評価であり、◎はこれよりも優れていたもの、○は同等のもの、△は若干劣るものを示す。

す。

【 0 0 4 4 】

(実施例 1)

内層（最内層）に体積固有抵抗値が $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ である P B T 共重合体（ポリエステル・エーテルブロック共重合体エラストマー、東レ・デュポン株式会社製；ハイトレル 5 5 7 7 にケッチェンブラック 6 % を混練したもの）、内層の外側に中間層として P B T 樹脂（カネボウ合繊株式会社製；P B T 7 1 9）、中間層の外側に外層として P B T 共重合体（ポリエステル・エーテルブロック共重合体エラストマー、東レ・デュポン株式会社製；ハイトレル 5 5 7 7）を積層し、内層（支持層）：中間層（透過遮断層）：外層（支持層）各層の厚みが全層の厚みに対して、0. 1 : 0. 3 : 0. 6 として押出し、図 2 に示したような 3 層構造の樹脂製チューブ（押出し外径 8 mm、内径 6 mm）及び平板（1 mm 厚さ）を得た。

【 0 0 4 5 】

(実施例 2)

内層：中間層：外層各層の厚みを全層の厚みに対して、0. 0 3 : 0. 3 : 0. 6 7 としたこと以外は、上記実施例 1 と同様の操作を繰り返して当該実施例の樹脂製チューブ及び平板を得た。

【 0 0 4 6 】

(実施例 3)

内層：中間層：外層各層の厚みを全層の厚みに対して、0. 3 : 0. 3 : 0. 4 としたこと以外は、上記実施例 1 と同様の操作を繰り返して当該実施例の樹脂製チューブ及び平板を得た。

【 0 0 4 7 】

(実施例 4)

内層：中間層：外層各層の厚みを全層の厚みに対して、0. 1 : 0. 0 3 : 0. 8 7 としたこと以外は、上記実施例 1 と同様の操作を繰り返して当該実施例の樹脂製チューブ及び平板を得た。

【 0 0 4 8 】

(実施例 5)

内層：中間層：外層各層の厚みを全層の厚みに対して、0.1：0.7：0.2としたこと以外は、上記実施例 1 と同様の操作を繰り返して当該実施例の樹脂製チューブ及び平板を得た。

【0049】

(実施例 6)

内層（最内層）に体積固有抵抗値が $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ である P B T 共重合体ポリエステル・エーテルブロック共重合体エラストマー、東レ・デュポン株式会社製；ハイトレル 5 5 7 7 にケッチェンブラック 8 %を混練したもの）を用いたこと以外は、上記実施例 1 と同様の操作を繰り返して当該実施例の樹脂製チューブ及び平板を得た。

【0050】

(実施例 7)

実施例 1 に係わる樹脂製チューブにおける内層の P B T 共重合体を体積固有抵抗値が $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ である P B T 共重合体（ポリエステル・エステルブロック共重合体エラストマー、東洋紡株式会社製；ペルブレン S - 6 0 0 1 にケッチェンブラック 6 %を混練したもの）としたこと以外は、上記実施例 1 と同様の操作を繰り返して当該実施例の樹脂製チューブ及び平板を得た。

【0051】

(実施例 8)

実施例 1 の樹脂製チューブにおける内層の P B T 共重合体を体積固有抵抗値が $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ である下記のランダム型 P B T 共重合体としたこと以外は、上記実施例 1 と同様の操作を繰り返して当該実施例の樹脂製チューブ及び平板を得た。

[ランダム型 P B T 共重合体の作製方法]

テレフタル酸ジメチル、水素添加ダイマー酸（ユニケマ社製；P R I P L A S T 3 0 0 8）、1, 4 - ブタンジオールにエステル交換及び重合触媒としてテトラ n - ブチルチタネートをエステル交換槽に仕込み、210℃に加熱して生成するメタノールを系外に溜去し、エステル交換を行った。メタノール溜去がほぼ

完了してから反応生成物を重合槽に移し、1時間かけて温度250℃、圧力0.5 mmHgまで調整し、その後重縮合を行った。

【0052】

(実施例9)

実施例1の樹脂製チューブにおける内層のPBT共重合体を、ポリエステル・エーテルブロック共重合体エラストマーと上記実施例8で使用したランダム型PBT共重合体との混合物にしたこと以外は、上記実施例1と同様の操作を繰り返して当該実施例の樹脂製チューブ及び平板を得た。

【0053】

(実施例10)

実施例1の樹脂製チューブにおける内層のPBT共重合体を上記実施例8において使用したランダム型PBT共重合体にすると共に、中間層のPBTをPBN（帝人株式会社製；TQB-OT）にしたこと以外は、上記実施例1と同様の操作を繰り返して当該実施例の樹脂製チューブ及び平板を得た。

【0054】

(実施例11)

実施例1の樹脂製チューブにおける内層のPBT共重合体を体積固有抵抗値が $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ である下記のランダム型PBT共重合体とし、中間層のPBTをPBN（帝人株式会社製；TQB-OT）にした、さらに外層のPBT共重合体をポリエステル・エーテルブロック共重合体エラストマーと上記実施例8において使用したランダム型PBT共重合体との混合物にしたこと以外は、上記実施例1と同様の操作を繰り返して当該実施例の樹脂製チューブ及び平板を得た。

[ランダム型PBN共重合体の作製方法]

ナフタレートジカルボン酸、水素添加ダイマー酸（ユニケマ社製；PRIPLAST3008）、1,4-ブタンジオールにエステル交換及び重合触媒としてテトラ-*n*-ブチルチタネートをエステル交換槽に仕込み、210℃に加熱して生成するメタノールを系外に溜去し、エステル交換を行った。メタノール溜去がほぼ完了してから反応生成物を重合槽に移し、1時間かけて温度250℃、圧力0.5 mmHgまで調整し、その後重縮合を行った。

【 0 0 5 5 】

(実施例 1 2)

内層（最内層）に体積固有抵抗値が $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ である PBT（カネボウ合繊株式会社製；PBT 719 にケッチェンブラック 6 % を混練したもの）、内層の外側に外層として PBT 共重合体（ポリエステル・エーテルブロック共重合体エラストマー、東レ・デュポン株式会社製；ハイトレル 5577）を積層し、内層（透過遮断層）：外層（支持層）各層の厚みが全層の厚みに対して、0.3 : 0.7 として押出し、図 1 に示したような 2 層構造の樹脂製チューブ（押出し外径 8 mm、内径 6 mm）及び平板（1 mm 厚さ）を得た。

【 0 0 5 6 】

(実施例 1 3)

実施例 1 2 に係わる樹脂製チューブにおける内層の PBT を体積固有抵抗値が $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ である PBN（帝人株式会社製；TQB-OT にケッチェンブラック 6 % を混練したもの）にしたこと以外は、上記実施例 1 2 と同様の操作を繰り返して当該実施例の樹脂製チューブ及び平板を得た。

【 0 0 5 7 】

(実施例 1 4)

内層（最内層）に体積固有抵抗値が $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ である PBT（カネボウ合繊株式会社製；PBT 719 にケッチェンブラック 6 % を混練したもの）、内層の外側に中間層として PBT 樹脂（カネボウ合繊株式会社製；PBT 719）、中間層の外側に外層として PBT 共重合体（ポリエステル・エーテルブロック共重合体エラストマー、東レ・デュポン株式会社製；ハイトレル 5577）を積層し、内層（透過遮断層）：中間層（透過遮断層）：外層（支持層）各層の厚みが全層の厚みに対して、0.1 : 0.2 : 0.7 として押出し、図 3 に示したような 3 層構造の樹脂製チューブ（押出し外径 8 mm、内径 6 mm）及び平板（1 mm 厚さ）を得た。

【 0 0 5 8 】

(実施例 1 5)

実施例 1 4 に係わる樹脂製チューブにおける内層の導電 PBT を体積固有抵抗

値が $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ である導電 PBN（帝人株式会社製；TQB-OT にケッチェンブラック 6% を混練したもの）とすると共に、中間層の PBT を PBN（帝人株式会社製；TQB-OT）にしたこと以外は、上記実施例 14 と同様の操作を繰り返して当該実施例の樹脂製チューブ及び平板を得た。

【0059】

（実施例 16）

内層（最内層）に実施例 8 において使用したランダム型 PBT 共重合体（体積固有抵抗値： $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ ）、内層の外側に第 1 中間層としてランダム型 PBT 共重合体、第 1 中間層の外側に第 2 中間層として（帝人株式会社製；TQB-OT）、第 2 中間層の外側に第 3 中間層として PBT 共重合体（ポリエステル・エーテルブロック共重合体エラストマー、東レ・デュポン株式会社製；ハイトレル 5577）、さらに第 3 中間層の外側に外層として PBT 共重合体（ポリエステル・エーテルブロック共重合体エラストマー、東レ・デュポン株式会社製；ハイトレル 5577）を積層し、最内層（支持層）：第 1 中間層（支持層）：第 2 中間層（透過遮断層）：第 3 中間層（支持層）：外層（支持層）各層の厚みが全層の厚みに対して、0.1 : 0.2 : 0.3 : 0.2 : 0.2 として押出し、5 層構造の樹脂製チューブ（押出し外径 8 mm、内径 6 mm）及び平板（1 mm 厚さ）を得た。

【0060】

（実施例 17）

実施例 1 の樹脂製チューブにおける内層の PBT 共重合体を体積固有抵抗値が $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ であるランダム型 PBT 共重合体にするのと共に、中間層の PBT を PEN（帝人株式会社製）にしたこと以外は、上記実施例 1 と同様の操作を繰り返して当該実施例の樹脂製チューブ及び平板を得た。

【0061】

（実施例 18）

実施例 1 の樹脂製チューブにおける内層の PBT 共重合体を体積固有抵抗値が $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ であるランダム型 PBT 共重合体にするのと共に、中間層の PBT を PET（高安株式会社製；固有粘度 0.75 品）にしたこと以外は、上記実施

例 1 と同様の操作を繰り返して当該実施例の樹脂製チューブ及び平板を得た。

【 0 0 6 2 】

(実施例 1 9)

内層：中間層：外層各層の厚みを全層の厚みに対して、0. 0 2 : 0. 2 : 0. 7 8 としたこと以外は、上記実施例 1 と同様の操作を繰り返して当該実施例の樹脂製チューブ及び平板を得た。

【 0 0 6 3 】

(実施例 2 0)

内層：中間層：外層各層の厚みを全層の厚みに対して、0. 4 : 0. 2 : 0. 4 としたこと以外は、上記実施例 1 と同様の操作を繰り返して当該実施例の樹脂製チューブ及び平板を得た。

【 0 0 6 4 】

(実施例 2 1)

内層：中間層：外層各層の厚みを全層の厚みに対して、0. 1 : 0. 0 2 : 0. 8 8 としたこと以外は、上記実施例 1 と同様の操作を繰り返して当該実施例の樹脂製チューブ及び平板を得た。

【 0 0 6 5 】

(実施例 2 2)

内層：中間層：外層各層の厚みを全層の厚みに対して、0. 1 : 0. 8 : 0. 1 としたこと以外は、上記実施例 1 と同様の操作を繰り返して当該実施例の樹脂製チューブ及び平板を得た。

【 0 0 6 6 】

(実施例 2 3)

内層（最内層）に体積固有抵抗値が $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ である株式会社エムス昭和電工製 B 2 4 E S D（マレイン酸変性した E P R（粒径；約 $1 \mu\text{m}$ ）が混入された P B T の導電タイプ）、内層の外側に第 1 中間層として実施例 1 で使用した P B T 樹脂、この第 1 中間層の外側に第 2 中間層として、P B T、P T M G、ダイマー酸からなる共重合体（カネボウ合繊株式会社製；P B T S 0 1 5 2 4）、さらに第 2 中間層の外側に外層として実施例 1 の外層である P B T 共重合体を

積層し、最内層（支持層）：第1中間層（燃料遮断層）：第2中間層（支持層）：外層（支持層）各層の厚みか全層の厚みに対して、0.05：0.3：0.35：0.3として押出し、4層構造の樹脂製チューブ（押出し外径8mm、内径6mm）及び平板（1mm厚さ）を得た。

【0067】

（実施例24）

実施例23の樹脂製チューブにおける内層（最内層）を東レ株式会社製 5201X11（マレイン酸変性したEPR（粒径；約0.1 μ m）が混入されたPBT）に、体積固有抵抗値が $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ となるようにケッチェンブラック8%を混入したものにした以外は上記実施例23と同様の操作を繰り返して、当該実施例の樹脂製チューブ及び平板を得た。

【0068】

（実施例25）

上記実施例24の樹脂製チューブにおける第1中間層をPBN（帝人化成株式会社製；TQB-OT）として中間層とし、この中間層の外側に外層としてPBN/PTMG共重合体（帝人化成株式会社製；L4310AN）を積層し、最内層（支持層）：中間層（燃料遮断層）：外層（支持層）各層の厚みが全層の厚みに対して、0.05：0.1：0.85として押出し、3層構造の樹脂製チューブ（押出し外径8mm、内径6mm）及び平板（1mm厚さ）を得た。

【0069】

（実施例26）

上記実施例24の樹脂製チューブにおける内層の外側に第1中間層としてPBN/PTMG共重合体（帝人化成株式会社製；L4310AN）、この第1中間層の外側に第2中間層としてPBN（帝人化成株式会社製；TQB-OT）、第2中間層のさらに外側に第3中間層としてPBN/PTMG共重合体（帝人化成株式会社製；L4310AN）、そしてこの第3中間層の外側に外層としてPBT/PTMG共重合体（東レ・デュポン株式会社製；ハイトレル5577）を積層し、最内層（支持層）：第1中間層（支持層）：第2中間層（燃料遮断層）：第3中間層（支持層）：外層（支持層）各層の厚みが全層の厚みに対して、0.

0.5 : 0.05 : 0.1 : 0.05 : 0.75として押出し、5層構造の樹脂製チューブ（押出し外径8mm、内径6mm）及び平板（1mm厚さ）を得た。

【0070】

（比較例1）

内層にエチレンテトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）、中間層にETFEとポリアミド12（PA12）の混合物、外層にPA12を用い、内層：中間層：外層各層の厚みを全層の厚みに対して、0.15 : 0.15 : 0.7で押出し、当該比較例に係わる樹脂製チューブ（押出し外径8mm、内径6mm）及び平板（1mm厚さ）を得た。なお、剥離強度は内層と中間層の界面での測定結果である。

【0071】

（比較例2）

ポリアミド11（PA11）のみによって、当該比較例に係わる樹脂製単層チューブ（押出し外径8mm、内径6mm）及び平板（1mm厚さ）を得た。

【0072】

【表 1】

区 分	内 層 (最内層)			中 間 層				外 層	
	材 料 樹 脂	体積固有抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	層厚比 (%)	1		2		材 料 樹 脂	層厚比 (%)
				材 料 樹 脂	層厚比 (%)	材 料	層厚比 (%)		
比較例 1	ETFE	—	15	PA12+ETFE	15	—	—	PA12	70
比較例 2	PA11	—	100	—	—	—	—	—	—
実施例 1	導電ポリアスチル-エーテル ブレンDED重合体 (PBT/PTMG)	10^6	10	PBT	30	—	—	ポリアスチル-エーテル ブレンDED重合体 (PBT/PTMG)	60
実施例 2			3		30	—	—		67
実施例 3			30		30	—	—		40
実施例 4			10		3	—	—		87
実施例 5			10		70	—	—		20
実施例 6		10^4	10		30	—	—		60
実施例 7	PBT/PCL (ポリアプロラクトン)	10^6	10	PBN	30	—	—	PBT/ブレンDED重合体/PTMG	60
実施例 8	PBT/ブレンDED重合体	10^6	10		30	—	—		60
実施例 9	PBT/ブレンDED重合体/PTMG	10^6	10		30	—	—		60
実施例 10	PBT/ブレンDED重合体	10^6	10		30	—	—		60
実施例 11	PBN/ブレンDED重合体	10^6	10		30	—	—		60
実施例 12	導電 PBT	10^6	30	—	—	—	—	ポリアスチル-エーテル ブレンDED重合体 (PBT/PTMG)	70
実施例 13	導電 PBN	10^6	30	—	—	—	—		70
実施例 14	導電 PBT	10^6	10	PBT	20	—	—		70
実施例 15	導電 PBN	10^6	10	PBN	20	—	—		70

【0073】

【表2】

区 分	内 層 (最内層)			中 間 層				外 層	
	材 料 樹 脂	体積固有抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	層厚比 (%)	1		2		材 料 樹 脂	層厚比 (%)
				材 料 樹 脂	層厚比 (%)	材 料	層厚比 (%)		
実施例 16	導電 PBT + フタマ重合体	10^6	10	PBT+フタマ 重合体	20	PBN	30	ポリアスチル-エーテル ブロッグ重合体 (PBT/PTMG)	20
実施例 17			10	PEN	30	—	—		60
実施例 18			10	PET	30	—	—		60
実施例 19	導電ポリアスチル-エーテル ブロッグ重合体 (PBT/PTMG)	10^6	2	PBT	20	—	—		78
実施例 20			40		20	—	—		40
実施例 21			10		2	—	—		88
実施例 22			10		80	—	—		10
実施例 23	導電 PBT + EPR (粒径 $1 \mu\text{m}$)	10^6	5		30	PBT/ブタマ -酸/PTMG	35	ポリアスチル-エーテル ブロッグ重合体 (PBN/PTMG)	30
実施例 24			5			—	—		30
実施例 25	導電 PBT + EPR (粒径 $0.1 \mu\text{m}$)	10^6	5	PBN	10	—	—		85
実施例 26			5	ポリアスチル-エーテル ブロッグ重合体 (PBN/PTMG)	5	PBN	10	ポリアスチル-エーテル ブロッグ重合体 (PBT/PTMG)	75

【0074】

【表3】

区 分	剥離強度	耐 透 過 性 能		低温衝撃性
		ガソリン	含アルコール燃料	
比較例 1	△	△	△	○
比較例 2	—	△	×	○
実施例 1	◎	◎	○	○
実施例 2	◎	◎	○	◎
実施例 3	◎	◎	○	○
実施例 4	◎	◎	○	○
実施例 5	◎	◎	○	○
実施例 6	◎	◎	○	○
実施例 7	◎	◎	○	○
実施例 8	◎	◎	○	○
実施例 9	◎	◎	○	○
実施例 10	○	◎	◎	○
実施例 11	○	◎	◎	○
実施例 12	◎	○	○	○
実施例 13	◎	◎	◎	○
実施例 14	◎	◎	◎	○
実施例 15	◎	◎	◎	○
実施例 16	○	◎	◎	○
実施例 17	○	○	○	○
実施例 18	○	○	△	○
実施例 19	◎	○	○	△
実施例 20	◎	○	○	△
実施例 21	◎	△	△	○
実施例 22	◎	◎	◎	△
実施例 23	◎	◎	○	◎
実施例 24	◎	◎	○	◎
実施例 25	◎	◎	◎	◎
実施例 26	◎	◎	◎	◎

【0075】

表3に示した結果から明らかなように、実施例1～26に係わる樹脂製チューブは、いずれも比較例1及び2に対して同等以上の剥離強度並びに耐透過性能を

示した。特に、剥離強度については、いずれも比較例 1 に比べて高い特性を示し、本発明に係わる樹脂製チューブが特別な接着工程を必要とすることなく優れた接着性を有することが理解できる。また、管状樹脂層 A の合計厚さが全層の厚さの 3 ～ 7 0 % であると耐透過性能と低温衝撃性とのバランスが良好となること（実施例 2 1、2 2 と他の実施例との対比）や、最内層を形成する導電性樹脂層の厚さが全層の合計厚さの 3 ～ 3 0 % であると低温衝撃性を確保し易い（実施例 1 9、2 0 と他の実施例との対比）こと、さらに最内層を形成する導電性樹脂層として、P B T にマレイン酸変性した E P R を分散した樹脂を用いることにより、低温時の耐衝撃性能が改善されること（実施例 2 3 ～ 2 6）などがわかる。

【 0 0 7 6 】

以上、本発明を実施例により詳細に説明したが、本発明はこれらに限定されるものではなく、本発明の要旨内であれば種々の変形が可能である。

例えば、本発明に使用される各層の材料樹脂には、例えば酸化防止剤や熱安定剤（例えば、ヒンダードフェノール、ヒドロキノン、チオエーテル及びホスファイト類（これらの任意の混合物やこれらの置換体を含む）など）、紫外線吸収剤（例えば、レゾルシノール、サリシレート、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノン等）、滑剤及び離型剤（例えば、シリコン樹脂、モンタン酸及びその塩、ステアリン酸及びその塩、ステアリルアルコール、ステアリルアミド等）、染料（例えば、ニトロシン等）、顔料（例えば、硫化カドミウム、フタロシアニン等）を含む着色剤、添加剤添着液（例えば、シリコンオイル等）、結晶核剤（例えば、タルク、カオリン等）などを単独又は適宜組合せて添加することができる。

また、樹脂製チューブの断面形状は、代表的には円形又は楕円形であるが、これら以外の断面形状であってもよい。更に、各層の材料を用いた積層体をチューブ以外の形状、例えば雨どいのような形状や、シート状で使用しても、耐透過性等が得られることは言うまでもない。更にまた、樹脂製チューブは押し出し成形やブロー成形により容易に製造できると共に、その形状も直管に限定されるものではなく、必要に応じ、コルゲート形状を付与（蛇腹化）したもの等も適用できる。

【 0 0 7 7 】

【発明の効果】

以上説明してきたように、本発明によれば、樹脂製チューブを所定のポリエステルを用いた積層構造としたため、通常のカソリンはもとより、含アルコール燃料に対しても低い透過性を有し、バリア層（透過遮断層）と支持層（透過遮断層を支持し、保護する層）との接着性が十分高く、端材等の再利用も容易で安価な材料構成である樹脂製チューブを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明に係わる樹脂製チューブの実施形態として透過遮断層と支持層からなる 2 層構造のチューブを示す斜視図及び断面図である。

【図 2】

本発明に係わる樹脂製チューブの他の実施形態として支持層／透過遮断層／支持層からなる 3 層構造のチューブを示す斜視図及び断面図である。

【図 3】

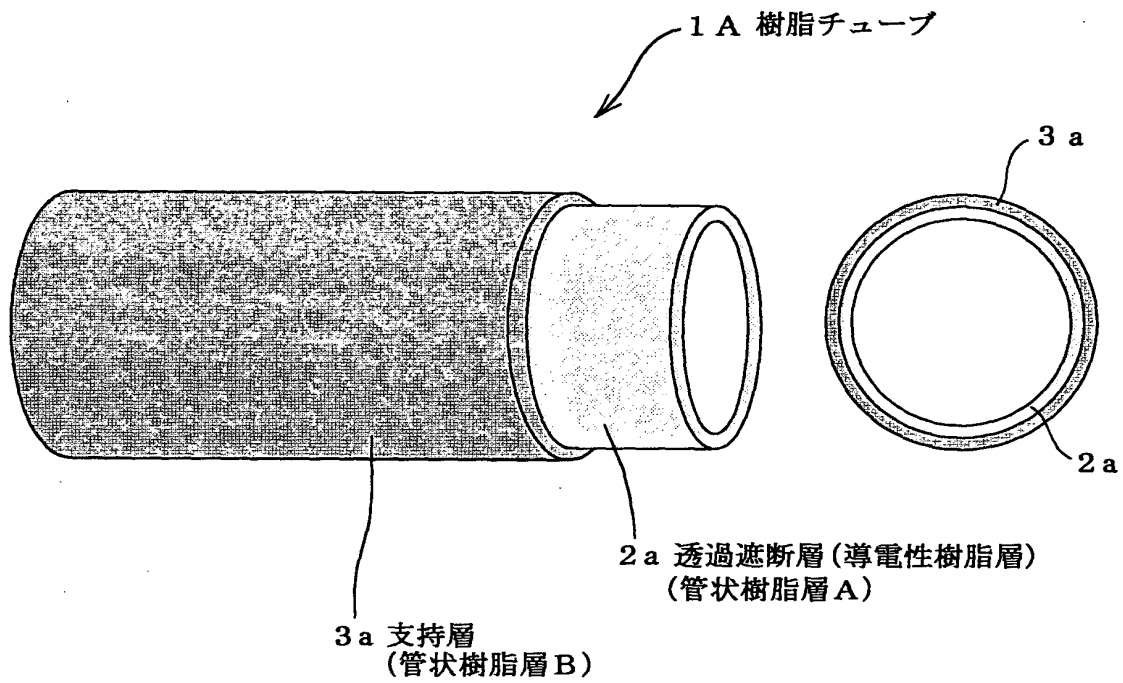
本発明に係わる樹脂製チューブのさらに他の実施形態として透過遮断層／透過遮断層／支持層からなる 3 層構造のチューブを示す斜視図及び断面図である。

【符号の説明】

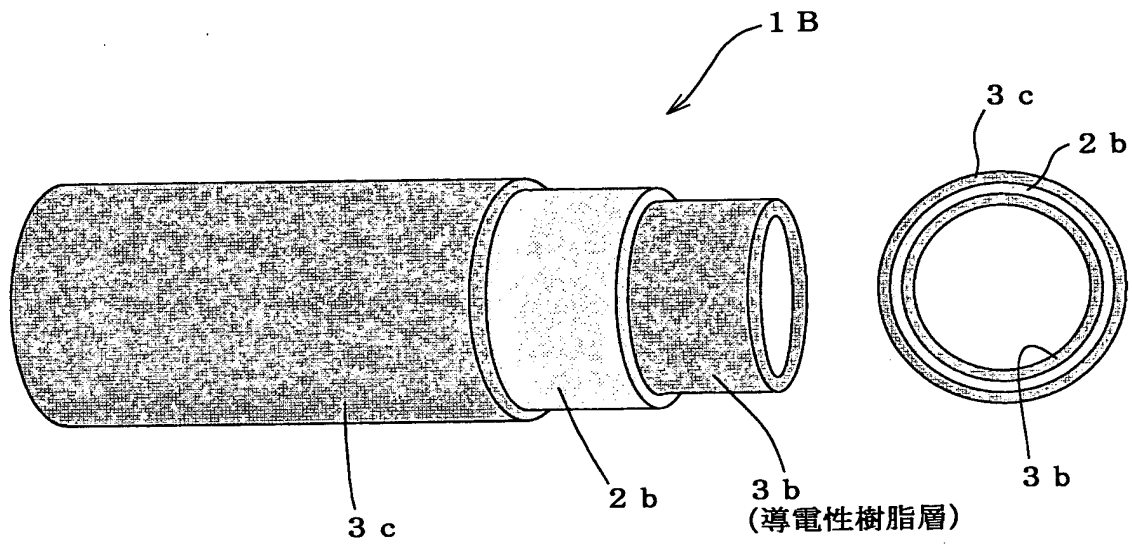
- 1 A, 1 B, 1 C 樹脂製チューブ
- 2 a, 2 b, 2 c, 2 d 透過遮断層（管状樹脂層 A）
- 3 a, 3 b, 3 c, 3 d 支持層（管状樹脂層 B）
- 2 a, 2 c, 3 b 導電性樹脂層

【書類名】 図面

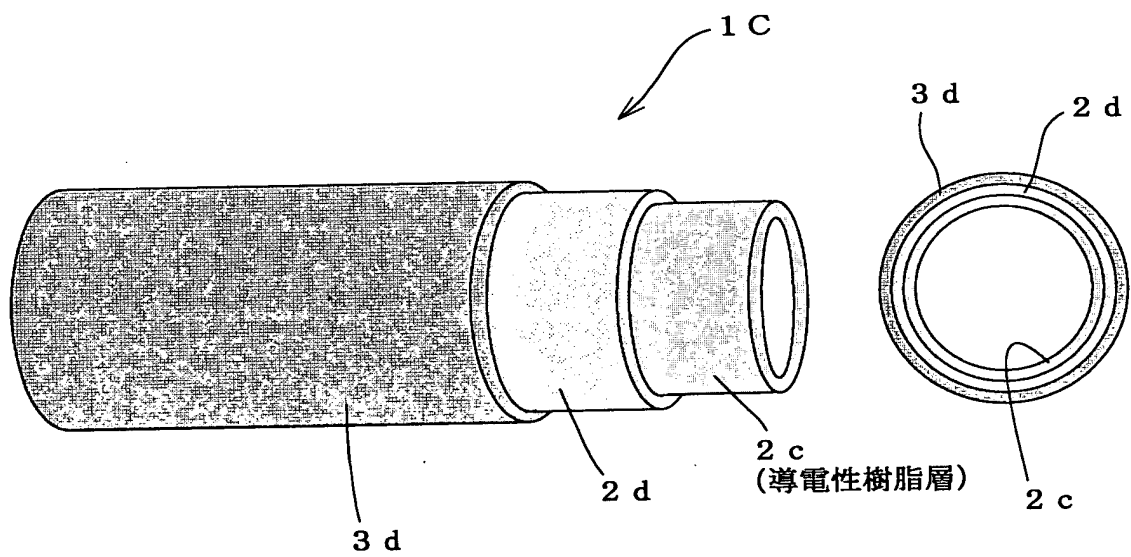
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 帯電防止のために導電性を備えると共に、通常のカソリンのみならず、含アルコール燃料に対しても高い耐燃料透過性を有し、バリア層（透過遮断層）と支持層（透過遮断層を支持する層）との接着性が十分に高く、しかも端材等の再利用が容易で安価な材料からなる樹脂製チューブを提供する。

【解決手段】 PBT、PBN、PET及びPENからなる群から選ばれた少なくとも1種の樹脂を含む管状樹脂層Aと、PBT共重合体及び／又はPBN共重合体からなる樹脂を含む管状樹脂層Bをそれぞれ1層以上有する多層構造樹脂製チューブの最内層側樹脂層に、例えば体積固有抵抗値で $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下程度の導電性を付与する。

【選択図】 図2

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-143077
受付番号	50300841048
書類名	特許願
担当官	第三担当上席 0092
作成日	平成15年 5月26日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000003997
【住所又は居所】	神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
【氏名又は名称】	日産自動車株式会社

【代理人】

【識別番号】	100102141
【住所又は居所】	東京都文京区本郷1-30-17 M・Rビル 3階 的場国際特許事務所
【氏名又は名称】	的場 基憲

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003997]

1. 変更年月日	1990年 8月31日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
氏 名	日産自動車株式会社